

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号： 14501
研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
研究期間： 2017～2021
課題番号： 16KK0113
研究課題名（和文）小粒子内包カプセルの構造制御とその高次構造体材料の創出（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Morphological control of encapsulated small particles inside polymer capsules and preparation of their higher-order structure materials(Fostering Joint International Research)

研究代表者
鈴木 登代子（suzuki, toyoko）

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：40314504
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,300,000円
渡航期間： 13ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究を通して、ナノサイズやミクロンサイズのカプセルの中といった非常に微小な空間での反応制御を行う、新しい高分子微粒子機能化法を確立することを目的とした。さらに、内包粒子に官能基や他金属粒子を結合し、構造体をマイクロサイズのリアクター（フェムトリアクター）として応用すること試みた。特に、カプセル壁の分子ふるい機能と、カプセル内の閉鎖的なフェムト空間を利用した内包シリカ粒子の構造制御に着目し検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で扱うシリカ粒子を内包したポリマーカプセルは高分子及び無機材料の両観点から注目される新材料である。さらに、マイクロサイズのカプセルの中という、フェムトスケールで内包物質の構造制御を行ったことは、分子スケールより大きいメソスケール粒子材料分野において新しい話題を提起すると期待され、社会へのインパクトも大きいと考えられる。また、世界的に高名な女性研究者であるKumacheva 教授との国際共同研究をカナダにて着実に遂行することは、世界的に活発なコロイド研究分野において日本のプレゼンスを示すことにつながり、社会的意義につながる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to establish a novel functionalization method for capsules to control reactions inside the capsule (nano- to microns-sized). Furthermore, we attempted to apply the structures as micro-sized reactors (femto-reactors) by modification of the encapsulated small particles. In particular, the molecular sieving function of the capsule wall and the structural control of the encapsulated silica particles using the closed femto-space inside the capsule were focused on.

研究分野： 高分子コロイド化学

キーワード： ポリマーカプセル フェムトリアクター マイクロ流路 有機無機複合材料 高分子微粒子 構造制御

1. 研究開始当初の背景

研究代表者が特に近年係わってきたテーマに、マイクロカプセルを反応場、反応リアクターとして利用する2つの研究がある。一つ目が、本科研費の基課題：基盤研究C「小粒子を多数内包したマイクロカプセルの一段階作製法の開発」(H26-H28)、もう一つが、基盤研究C「無機微粒子内包ポリマーカプセルのワンポット作製法の開発」(2017-2020)である。どちらも、ポリマーカプセルの中に微粒子が一つもしくは複数内包され、それらがカプセル内で自在に動く。このようなカプセルは、従来の多段階プロセスを必要とし、また、内包小粒子に分散安定性及び運動性を付与することが困難であるため実用化に至っていない。本研究は目的とする粒子を、ラジカル重合のワンステップ且つワンポットで作製できることから、従来法と比較して優位的である。応用を見据えると、大きさの揃ったカプセル中での内包小粒子の構造制御を目標としており、そのため、マイクロ流路技術を新たに導入する必要があった。

2. 研究の目的

本研究目的は、研究代表者が取り組む基課題を含んだカプセル材料創製について、高次構造体形成させるため、検討課題となっているカプセルサイズを揃える手法を導入することである。マイクロ流路技術について世界で第一人者のひとりであるトロント大学の Kumacheva 教授との共同研究をすることにより、研究代表者がその技術を習得し、本研究に導入することを目指した。マイクロ流路技術の習得のために、Kumacheva 教授が精力的に進めるセルロースナノクリスタル (CNC) に関するプロジェクトに参画し、本研究課題の主題でもある高分子微粒子の構造設計に関する自分の専門性を活かした、異形 CNC 含有ゲル粒子の創製に関する検討を行った。本研究を通して、ナノ～ミクロンといった非常に微小な空間での反応制御を行う、新しい高分子微粒子機能化法を確立する。将来的には、内包粒子に官能基や他金属粒子を結合し、構造体をフェムトリアクターとして応用することを見据えたものである。

3. 研究の方法

マイクロ流路デバイスを用いた複合滴の作製と異形 CNC 含有ゲル粒子の創製：高密度に架橋したポリジメチルシロキサン (PDM) 製で side-by-side 型デバイスを自作した (図1)。連続相には、フルオラス溶媒を用いた。5.5 重量%の Ch-CNC 水分散液 (以下、Ch-CNC) と 3 重量%の Span 80 を加えたミネラルオイル (MO) を分散相に用いた。本実験の典型滴な流速 (Q) としては、滴成分の流速は合わせて 0.8 mL/h で、媒体成分の流速は 8 mL/h である。複合滴を作製した後 Ch-CNC の結晶構造および形態を十分に安定させるために、ガラスチューブ内で静置させたのちに観察した。

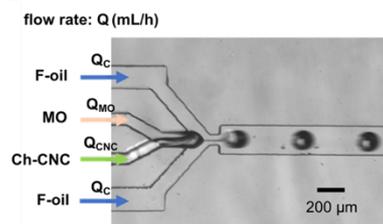


図1 マイクロ流路デバイスの光学顕微鏡写真

カプセルの作製方法：シリカ内包粒子の場合は、シリカの前駆体であるオルトケイ酸テトラエチルを用い、重合後のエマルジョンに、ゾルゲル反応触媒としてアンモニア水を添加して、ゾルゲル反応を同様に 30°C で進行させた。いずれの系も、反応後は速やかに、エタノール及び蒸留水にてそれぞれ3回洗浄した。得られた粒子は、適宜光学顕微鏡にて観察した。さらに、カプセル内部のシリカ粒子の形状を確認するため、アルミ板上でカプセルの水分散液を乾燥させた後、カミソリを用いて試料を破断した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

4. 研究成果

4-1 マイクロ流路デバイスを用いたセルロースナノクリスタル (CNC) 構造体の作製

Ch-CNC と MO の流速比 α を変えて作製した複合滴の光学顕微鏡写真と偏光顕微鏡写真を示した。なお、 α が減少するにつれ (CNC が少なく、MO が多くなるにつれ)、それぞれの流速変化に応じた体積比を有する複合滴が得られた。複合滴中で CNC 相の形状は、truncated sphere ($\alpha = 3$) から半球 ($\alpha = 1$)、

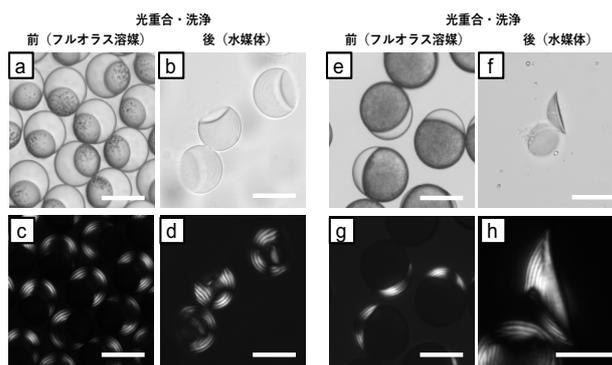


図2 Ch-CNC/MO 複合滴とそのゲル粒子の光学顕微鏡写真。 α : (a-d) 3, (e-g) 0.33. スケールバー : 100 μ m.

spheroidal cap shape ($\alpha = 0.23$)へと変化し、偏光顕微鏡写真からは、特徴的な周期的な層構造が観察された。

作製した Ch-CNC/MO 複合滴から Ch-CNC 相を固化して取り出した。Ch-CNC 水分散液に水溶性モノマーと架橋剤、光重合開始剤を 89/10/1 の重量比で、CNC 水分散液に 9 重量%加えて、同様に複合滴を作製し、Ch-CNC の結晶構造形成後に光重合を行なった。 $\alpha=3$ と 0.33 の系について、その前後の光学顕微鏡および偏光顕微鏡写真を図 4 に示した。Ch-CNC 相への水溶性モノマーの添加は、Tween 80 添加系と同様に Ch-CNC/MO 界面張力を低下させる働きが認められた ($\alpha = 1$ のヤヌス滴では真球になった) が、図 2 c, g のように Ch-CNC の結晶層構造形成には影響を及ぼさなかった。 $\alpha=3$ 系では、truncated sphere-like なゲル粒子が、 $\alpha = 0.33$ (図 2 e-h) 系においては三日月状のゲル粒子が作製された。 $\alpha=3$ の系では、水に媒体置換後、体積 1.3 倍に膨潤したが、ピッチ幅は $5.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$ から $7.3 \pm 1.0 \mu\text{m}$ へと広がったものの層構造は維持された。これらの結果から、CNC のコレステリック層構造はポリマーネットワークにより強固に保持されていることが明らかとなった。以上のように、形状に応じた層構造を有した異形 CNC ゲル粒子の作製に成功した。

4-2 フェムトリアクターとしてのマイクロカプセルの活用

国際共同研究者のトロント大学化学科の Kumacheva 教授の研究室にて上述の CNC プロジェクトに参画しながら、マイクロ流路技術を習得することに努めた。しかしながら、導入したマイクロ流路装置を用いて、カプセル径を揃える検討を行ったが、目的とするカプセルが重合できるサイズ領域にて、大きさを揃えた液滴作製に至らなかった。ひとつは、モノマーをはじめとした有機系試薬を使用するために、PDM 製ではなくステンレス製の流路装置 (紳化繊維ノズル製作所) を加工できうる最小スケールで設計したが、それから作製される懸濁滴は、カプセルが作製される上限よりも大きいものであった。装置の設計とそれを使用する際の懸濁滴作製のために時間を要したが、条件を詳細に検討しても困難であった。そのため、マイクロカプセル内での生成物の構造制御に注力し、「カプセル壁の分子ふるい機能」及び「フェムトリアクター」としての観点から、シリカ粒子内包カプセルについて精力的に検討を進めたので、紙面の都合上、その結果の一部を記載する。

4-2-1 フェムト空間を利用したシリカ粒子の構造制御：

ゾルゲル反応触媒としてアンモニアを TEOS に対して当モル加えると、ゾルゲル反応はゆっくりと進行し、無数の微小なシリカ粒子 (ca. 200 nm) が生成した。これを図 3 のように大量にエタノールを加えると、瞬時にカプセルの中が真黒に変化し、シリカ粒子がカプセル内壁に押しつけられた。カプセルから水が放出される速度に対し、エタノールが侵入する速度が遅く、内圧の下がったカプセル中でエタノールもしくは水の蒸気が生じたのではないかと推察した。この気体の発生でカプセル内に分散していたシリカがカプセル

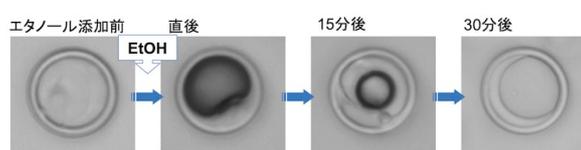


図 3 シリカ粒子内包カプセルに大量エタノールを添加した際の経時変化の光学顕微鏡写真

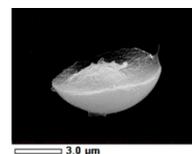


図 4 HD を加えて得られたシリカ粒子内包カプセル粒子を 550°C で焼成して得られた半球状シリカ粒子の SEM 写真

壁面に押し付けられ、三日月状に凝集したと推測された。さらに条件を検討し、半月状から半球状へシリカ粒子の形態を制御することもできた。カプセル片側にのみシリカが存在するカプセルは、1 粒子の中で屈折率と共に重心が偏った微粒子となり、起き上がり人形のように方向規制がある材料となった。以上のように、ポリマーカプセル内というフェムト空間を利用して、高分子微粒子のモルフォロジー設計が可能であった。

以上のように、本国際共同研究では、成果を 2 報の報告にまとめたほか、目的であったマイクロ流路技術の習得を行うことができた。また、単分散性の高いカプセルからの高次構造体は実らなかったが、構造制御された小粒子内包カプセル粒子の創製だけではなく、カプセル粒子のフェムトリアクターへの応用展開へと発展させることができた。これらは、新たにセルロースカプセル創出のプロジェクト (令和 2 年度より基盤研究 C 「微細多孔質セルロース中空粒子の創製と高機能化」) に結びついている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 鈴木登代子, 南 秀人	4. 巻 36
2. 論文標題 自立型感温性を示すイオン液体含有複合高分子ゲル微粒子の合成	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 PHAM TECH JAPAN	6. 最初と最後の頁 177-181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toyoko Suzuki, Yunfeng Li, Albert Gevorkian and Eugenia Kumacheva	4. 巻 14
2. 論文標題 Compound droplets derived from a cholesteric suspension of cellulose nanocrystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 9713-9719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SM01716F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Moien Alizadehgiashi, Nancy Khuu, Amir Khabibullin, Andria Henry, Moritz Tebbe, Toyoko Suzuki, and Eugenia Kumacheva	4. 巻 12
2. 論文標題 Nanocolloidal Hydrogel for Heavy Metal Scavenging	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8160-8168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.8b03202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 鈴木 登代子	4. 巻 48
2. 論文標題 ヤヌス(複合)液滴を用いたセルロースナノクリスタル異形ゲルの作製	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 月刊ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 18-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 鈴木 登代子
2. 発表標題 ナノ～ミクロンサイズのシリカ粒子内包カプセルの局所場ゾルゲル反応による作製
3. 学会等名 第38回無機材料に関する最近の研究成果発表会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 登代子, 前田 拓郎, 久保田 晴人, 森 敦紀, 南 秀人
2. 発表標題 金ナノ粒子内包ポリマーダブルカプセルの作製
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田 拓郎・森 敦紀・鈴木 登代子
2. 発表標題 金属触媒含有ポリマーカプセルの作製とその触媒能
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 2. Toyoko Suzuki, Mayu Ito, Atsunori Mori, Hideto Minami,
2. 発表標題 Preparation of microcapsules with hemisphere silica particles
3. 学会等名 The International Polymer Colloid Group (IPCG) Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SUZUKI, Toyoko; LI, Yunfeng; GEVORKIAN, Albert; KUMACHEVA, Eugenia
2. 発表標題 Preparation of anomalous gel particles including cellulose nanocrystals
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	クマチェバ ユージニア (Kumacheva Eugenia)	トロント大学・化学科・教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
カナダ	University of Toronto		